

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)

Pat nt Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10158894
PUBLICATION DATE : 16-06-98

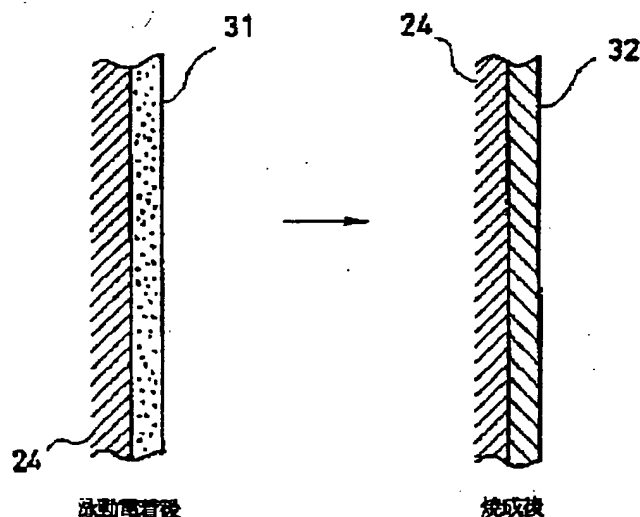
APPLICATION DATE : 29-11-96
APPLICATION NUMBER : 08319976

APPLICANT : FUJIKURA LTD;

INVENTOR : KANEDA NAMIKO;

INT.CL. : C25D 13/02 H01M 8/02 H01M 8/12

TITLE : FILM FORMATION OF SOLID
ELECTROLYTE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To form a solid electrolyte film having a dense structure.

SOLUTION: This method for film formation of the solid electrolyte consists in forming the film 31 of a desired film thickness by electrophoretic electrodeposition of yttria stabilized zirconia(YSZ) as the solid electrolyte with respect to a base material 24 constituting an air electrode or fuel electrode, then forming the solid electrolyte film 32 by firing. In such a case, the film 31 is formed by the electrophoretic electrodeposition by using YSZ sol for an electrodeposition raw material liquid and, thereafter, the solid electrolyte film 32 is formed by firing. The film is formed by the electrophoretic electrodeposition by using the YSZ sol for the electrodeposition raw material liquid and is fired and, therefore, the surface of the solid electrolyte is made into the dense structure.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158894

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 5 D 13/02

C 2 5 D 13/02

Z

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

K

E

8/12

8/12

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号・ 特願平8-319976

(22) 出願日 平成8年(1996)11月29日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 永田 雅克

東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(72) 発明者 小野 幹幸

東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(72) 発明者 望月 正孝

東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外3名)

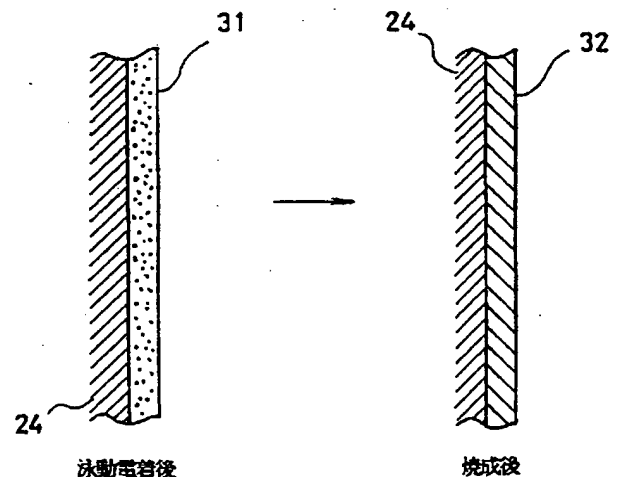
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質の成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 緻密な組織構造の固体電解質膜を成膜する。

【解決手段】 この発明は、空気極又は燃料極をなす基材24に対して、固体電解質としてのイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を電気泳動電着によって所望の膜厚の被膜31を形成し、その後に焼成して固体電解質膜32を成膜する固体電解質の成膜方法であって、電着原料液にYSZゾルを用いて電気泳動電着によって被膜31を形成し、その後に焼成して固体電解質膜32を成膜するものであり、電着原料液にYSZゾルを用いて電気泳動電着によって被膜を形成し焼成するので、固体電解質の表面を緻密な組織構造にすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 空気極又は燃料極をなす基材に対して、固体電解質としてのイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を電気泳動電着によって所望の膜厚まで被膜し、その後に焼成して固体電解質を成膜する固体電解質の成膜方法において、

電着原料液にYSZゾルを用いて電気泳動電着によって被膜を形成し、その後に焼成して固体電解質の最終膜層を成膜することを特徴とする固体電解質の成膜方法。

【請求項2】 空気極又は燃料極をなす基材に対して、固体電解質としてのイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を電気泳動電着によって所望の膜厚まで被膜し、その後に焼成して所望の膜厚の固体電解質を成膜する固体電解質の成膜方法において、

電着原料液にYSZゾルを用いることを特徴とする固体電解質の成膜方法。

【請求項3】 空気極又は燃料極をなす基材に対して、固体電解質としてのYSZを電気泳動電着によって被膜し、その後に焼成する工程を所望の膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜する固体電解質の成膜方法において、

電着原料液にYSZゾルを用いることを特徴とする固体電解質の成膜方法。

【請求項4】 YSZ粉末の懸濁液中に空気極又は燃料極をなす基材を浸漬して電気泳動電着によってYSZの一次膜を被膜し、その後に焼成して前記一次膜を成膜し、

その後、前記YSZの一次膜が成膜されている前記基材をYSZゾル中に浸漬し、前記一次膜上に電気泳動電着によってYSZの二次膜を被膜し、その後に焼成して所望の膜厚の固体電解質を成膜することを特徴とする固体電解質の成膜方法。

【請求項5】 YSZ粉末の懸濁液中に空気極又は燃料極をなす基材を浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後に焼成する工程を所定の膜厚に達するまで繰り返す、

その後、前記基材をYSZゾル中に浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後に焼成する工程を所望の最終膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜することを特徴とする固体電解質の成膜方法。

【請求項6】 YSZ粉末の懸濁液中に空気極又は燃料極をなす基材を浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後に焼成する一次工程と、前記一次工程を経た前記基材をYSZゾル中に浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後に焼成する二次工程とを所望の膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜することを特徴とする固体電解質の成膜方法。

【請求項7】 前記空気極又は燃料極をなす基材として薄膜平板方式の空気極又は燃料極をなす基材を用いたことを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の

固体電解質の成膜方法。

【請求項8】 空気極又は燃料極をなす基材として円筒形状のものを陰極として用い、陽極に金属製円筒体を用い、前記陰極基材の同軸外周位置に配置し、前記電気泳動電着によって固体電解質を前記陰極基材の外周面に成膜することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の固体電解質の成膜方法。

【請求項9】 空気極又は燃料極をなす基材として円筒形状のものを陰極として用い、陽極に金属製棒材を用い、前記陰極基材の中心軸位置に配置し、前記電気泳動電着によって固体電解質を前記陰極基材の内周面に成膜することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の固体電解質の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜平板方式の固体電解質型燃料電池（SOFC）の固体電解質の成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に薄膜平板方式のSOFCは図9に示す構造であり、ランタンマンガネート系酸化物の多孔質の空気極101上にイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を成膜して緻密な固体電解質102を形成し、さらに固体電解質102に多孔質のNi、Ni合金あるいはNiとYSZのサーメットの燃料極103を形成した構造の電池単体104をインタコネクタ105を介して積層して成る。そしてこの薄膜平板方式のSOFCでは、高温条件下でインタコネクタ105の空気極101に接する側の通気溝106に空気107を通流させ、インタコネクタ105の燃料極103に接する側の通気溝108に燃料ガス109を通流させ、改質反応と発電反応によって起電力を得る仕組みである。

【0003】このような一般的な薄膜平板方式のSOFCにあって従来、特にYSZの緻密な薄膜である固体電解質2を基材である空気極1上に形成する方法として、YSZ懸濁液中に基材を浸漬して、電気泳動電着によってYSZの被膜を形成し、焼成する固体電解質の成膜方法が提案されている（「Electrophoretic Deposition of Y_2O_3 - Stabilized ZnO_2 on the porous $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ cathode substrate for SOFC」、Tatsumi Ishihara, Kuninobu Shimose, Toru Shiomitsu, and Yusaku Takita、Solid Oxide Fuel Cell IV、1995年6月発行、PP334-343）。

【0004】また円筒方式の固体電解質型燃料電池には縦縞方式と横縞方式の2種類がある。図10に示すものは、アメリカのWH社が開発した縦縞円筒方式の固体電解質型燃料電池であり、1本の円筒型の多孔質体の上に単セルが1個で構成されている。また図11に示すは横縞円筒方式のもので、1本の円筒型の多孔質体の上に単セルが複数直列に接続されている。

【0005】これらにおいて、単セルは、ニッケルと安定化ジルコニアのサーメットから成る多孔質の燃料極111と、YSZから成る固体電解質112と、LSMから成る空気極113と、例えばランタンカルシウムクロマイトなどから成るインタコネクタ114から構成されている。そして、このような円筒方式の固体電解質型燃料電池における固体電解質の成膜方法として、本発明者らは特願平8-92600号の出願発明において新規な方法を提案している。それは、空気極又は燃料極をなす円筒形状の基材を陰極とし、陽極に金属を用い、YSZの懸濁液中で電気泳動電着を行うことによってYSZの固体電解質膜を陰極基材表面に成膜する方法である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の電気泳動電着法を利用した固体電解質の成膜方法は、空気極となる基材上にYSZの電気泳動電着を行う際、電着槽にYSZ粉末をアセチルアセトン液中に混入した懸濁液を入れて、このYSZ懸濁液中に基材を浸漬し、銅を陽極、基材を陰極にして両極間に直流電圧を印加する方法であったため、次のような技術的課題がなお残されていた。すなわち、電気泳動電着の電着原料液にYSZ粉末の懸濁液を使用していたためにYSZ粉末の粒径が大きく、図12に示すように泳動電着後に焼成すれば基材120上の固体電解質膜121中にマイクロポア122が残りやすく、緻密性が不十分である問題点があった。

【0007】そこで、固体電解質膜121を貫通するようなマイクロポア122をなくす工夫として、電気泳動電着と焼成工程を繰り返して所望の膜厚の固体電解質膜121を成膜することが考えられるが、このような工程の繰り返しは時間がかかる上にコスト的にも高くなる問題点がある。加えて、固体電解質膜121の膜厚が増大することによって内部抵抗が増大し、セル特性が低下する問題点もある。

【0008】本発明はこのような従来の問題点に鑑みてなされたもので、膜厚が薄くてもより緻密な組織構造を有する固体電解質を成膜することができる固体電解質の成膜方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、空気極又は燃料極をなす基材に対して、固体電解質としてのイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を電気泳動電着によって所望の膜厚まで被膜し、その後に焼成して固体電解質を成膜する固体電解質の成膜方法において、電着原料液にYSZゾルを用いて電気泳動電着によって被膜を形成し、その後に焼成して固体電解質の最終膜層を成膜するものである。

【0010】この請求項1の発明の固体電解質の成膜方法では、固体電解質の少なくとも最終膜層を成膜するのに、電着原料液にYSZゾルを用いて電気泳動電着によ

って被膜を形成し、その後に焼成する方法をとることにより、固体電解質の表面を緻密な組織構造にすることができる。

【0011】請求項2の発明は、空気極又は燃料極をなす基材に対して、固体電解質としてのイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を電気泳動電着によって所望の膜厚まで被膜し、その後に焼成して所望の膜厚の固体電解質を成膜する固体電解質の成膜方法において、電着原料液にYSZゾルを用いるものである。

【0012】この請求項2の発明の固体電解質の成膜方法では、電着原料液にYSZゾルを用いて電気泳動電着によって基材上にYSZの被膜を形成し、その後に焼成する方法をとることにより、固体電解質を緻密な組織構造にすることができ、また緻密な組織構造が得られるためにその膜厚を小さくすることができてコスト的に安くでき、また製造時間も短縮でき、さらに内部抵抗を小さくするためにセル特性を改善することができる。

【0013】請求項3の発明は、空気極又は燃料極をなす基材に対して、固体電解質としてのYSZを電気泳動電着によって被膜し、その後に焼成する工程を所望の膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜する固体電解質の成膜方法において、電着原料液にYSZゾルを用いるものである。

【0014】この請求項3の発明の固体電解質の成膜方法では、電着原料液にYSZゾルを用いて電気泳動電着によって基材上にYSZの被膜を形成し、その後に焼成する工程を繰り返すことにより所望の膜厚の固体電解質を成膜するので、膜厚制御が厳密に行え、また固体電解質の緻密性を高くすることができるために膜厚を薄くすることができ、成膜工程の繰り返し回数が少なくて済み、コスト的に安くでき、また製造時間も短縮できる。

【0015】請求項4の発明の固体電解質の成膜方法は、YSZ粉末の懸濁液中に空気極又は燃料極をなす基材を浸漬して電気泳動電着によってYSZの一次膜を被膜し、その後に焼成して前記一次膜を成膜し、その後、前記YSZの一次膜が成膜されている前記基材をYSZゾル中に浸漬し、前記一次膜上に電気泳動電着によってYSZの二次膜を被膜し、その後に焼成して所望の膜厚の固体電解質を成膜するものである。

【0016】この請求項4の発明の固体電解質の成膜方法では、YSZ粉末の懸濁液中で基材に電気泳動電着によってYSZの一次膜を形成し、焼成した後、さらに基材をYSZゾル中に浸漬し、一次膜上に電気泳動電着によってYSZの二次膜を被膜し、その後に焼成して所望の膜厚の固体電解質を成膜するので、固体電解質の少なくとも表面あるいは気孔部分を稠密な組織構造とすることができ、それだけ内側部分のYSZ粉末による一次膜を薄いものにしても製品として使用することができるようになり、コスト的に安くでき、また製造時間も短縮でき、さらに内部抵抗を小さくするためにセル特性を改

善することができる。

【0017】請求項5の発明の固体電解質の成膜方法は、YSZ粉末の懸濁液中に空気極又は燃料極をなす基材を浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後焼成する工程を所定の膜厚に達するまで繰り返し、その後、前記基材をYSZゾル中に浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後焼成する工程を所望の最終膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜するものである。

【0018】この請求項5の発明の固体電解質の成膜方法では、YSZ粉末による固体電解質膜の成膜を所定の膜厚になるまで繰り返し、さらにその上にYSZゾルによる固体電解質膜を繰り返し成膜するので正確に膜厚制御することができ、また固体電解質の外側部分を緻密な組織構造とすることができるので、それだけ固体電解質膜を薄いものにしても製品として使用することができるようになり、コスト的に安くでき、製造時間も短縮でき、さらに内部抵抗を小さくするためにセル特性を改善することができる。

【0019】請求項6の発明の固体電解質の成膜方法は、YSZ粉末の懸濁液中に空気極又は燃料極をなす基材を浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後焼成する一次工程と、前記一次工程を経た前記基材をYSZゾル中に浸漬して電気泳動電着によってYSZを被膜し、その後焼成する二次工程とを所望の膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜するものである。

【0020】この請求項6の発明の固体電解質の成膜方法では、一次工程で成膜されたYSZ粉末による被膜と、さらに二次工程で成膜されたYSZゾルによる被膜とが交互積層構造となり、膜厚制御が正確にできると共に、各膜層の外側部分を緻密な組織構造とすることができるので固体電解質膜を薄いものにしても製品として使用することができ、コスト的に安くでき、製造時間も短縮でき、さらに内部抵抗を小さくするためにセル特性を改善することができる。

【0021】請求項7の発明は、請求項1～6の固体電解質の成膜方法において、前記空気極又は燃料極をなす基材として薄膜平板方式の空気極又は燃料極をなす基材を用いたものであり、これによって薄膜平板方式の固体電解質型燃料電池における固体電解質膜を緻密な構造に成膜することができる。

【0022】請求項8の発明は、請求項1～6の固体電解質の成膜方法において、前記空気極又は燃料極をなす基材として円筒形状のものを陰極として用い、陽極に金属製円筒体を用い、前記陰極基材の同軸外周位置に配置し、前記電気泳動電着によって固体電解質を前記陰極基材の外周面に成膜するものであり、これによって円筒方式の固体電解質型燃料電池において、空気極又は燃料極をなす円筒形状の基材の外周面に固体電解質膜を緻密な

構造に成膜することができる。

【0023】請求項9の発明は、請求項1～6の固体電解質の成膜方法において、前記空気極又は燃料極をなす基材として円筒形状のものを陰極として用い、陽極に金属製棒材を用い、前記陰極基材の中心軸位置に配置し、前記電気泳動電着によって固体電解質を前記陰極基材の内周面に成膜するものであり、これによって円筒方式の固体電解質型燃料電池において、空気極又は燃料極をなす円筒形状の基材の内周面に固体電解質膜を緻密な構造に成膜することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図に基づいて詳説する。図1は電気泳動電着装置を示しており、電着槽21内に電着原料を混入した電着原料液22を収容し、これに陽極板23と陰極電着基材として空気極となる多孔質ランタンマンガネート系酸化物基材24とを浸漬し、リード線25、26で直流電源27にこれらの陽極板23と陰極基材24を接続し、直流電圧を印加する構造である。

【0025】そしてこの電気泳動電着装置により電着するための原料液22にYSZ粉末の懸濁液を用いる場合には、YSZ微粉末（平均粒径0.2 μ m）をアセチルアセトン液に10g/リットル程度の割合で混入し、さらにヨウ素を0.6g/リットル程度の割合で混入した懸濁液を用いる。

【0026】また電着原料液22にYSZゾルを用いる場合、溶剤としてエタノール、エチルセロソルブ、イソプロピルアルコール、エトキシエタノール、メチルアロパノール、オクチル酸又はプロピオン酸を用い、これに上記YSZ微粉末を溶かし込んでゾルにしたものを用いる。このYSZゾルの場合、溶液中のYSZの粒径はナノミクロンオーダーという非常に微細なものである。溶剤に対してYSZ粉末は約1mol%程度である。

【0027】そしてランタンマンガネート系酸化物基材24にはランタンストロンチウムマンガネート(LSM)を用いる。陽極23には金属板、例えば銅板を用いる。

【0028】印加する直流電圧、通電電流、通電時間は電着原料液の種類、濃度によって異なってきて実験的に適切な条件を探り出すことになるが、一例を挙げれば、20V、5mA、2分間程度とすることができる。

【0029】また電着工程の繰り返し回数も電着原料液の種類、濃度によって異なり、また直流電圧印加条件によっても異なってくるが、1回の電気泳動電着工程と焼成工程とで所望の膜厚の固体電解質を成膜することが望ましい。

【0030】次に、固体電解質の成膜方法の実施の形態について説明する。大きく分けて、固体電解質の成膜方法には、電着原料液22にYSZゾルを用いた電気泳動電着工程と、焼成工程とによって、あるいはこれらの2

工程を繰り返すことによって、膜全体が緻密な固体電解質を成膜する方法と、最初に電着原料液22にYSZ粉末の懸濁液を用いた従来の電気泳動電着工程と焼成工程とを行い、マイクロボアが見られるYSZ粉末による固体電解質膜の表面に、さらに仕上げ工程としてYSZゾルを用いた電気泳動電着工程と焼成工程とを行って緻密なYSZ膜を表面に形成してマイクロボアを封孔する方法を採用することができる。

【0031】すなわち、次の(1)～(5)の5通りの成膜方法を任意に採用することができる。

【0032】(1) 電着原料液としてYSZゾルを用いた電気泳動電着工程により所望の膜厚までYSZ31を被膜し、その後に焼成工程により所望の膜厚の固体電解質32を成膜する方法(図2参照)。

【0033】(2) 電着原料液としてYSZゾルを用いた電気泳動電着工程と、その後に焼成する工程とを固体電解質が所望の膜厚に達するまで繰り返して固体電解質32を成膜する方法(図3参照)。

【0034】(3) YSZ粉末の懸濁液を用いた電気泳動電着工程によってYSZの一次被膜34を被膜し、その後に焼成して一次膜35を成膜し、さらにその後、YSZゾルを用いた電気泳動電着工程によってYSZの一次膜35上にYSZの二次被膜36を被膜し、その後に焼成して所望の膜厚の固体電解質37を成膜する方法(図4参照)。

【0035】(4) YSZ粉末の懸濁液を用いた電気泳動電着工程によってYSZの粗被膜40、42を形成し、その後に焼成して焼成膜41、43を形成する工程を所定の膜厚に達するまで繰り返し、さらにその後、YSZゾルを用いた電気泳動電着工程によってYSZ密被膜44、46を形成し、その後に焼成して焼成膜45、47を形成する工程を最終膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜する方法(図5参照)。

【0036】(5) YSZ粉末の懸濁液を用いた電気泳動電着工程によってYSZの粗被膜50、54を形成し、その後に焼成して焼成膜51、55を形成する一次工程50Aと、YSZゾルを用いた電気泳動電着工程によってYSZの密被膜52、56を形成し、その後に焼成して焼成膜53、57を形成する二次工程50Bとを所望の膜厚に達するまで繰り返して固体電解質を成膜する方法(図6参照)。

【0037】次に、本発明の固体電解質の成膜方法を円筒方式の固体電解質型固体電解質燃料電池における固体電解質の成膜に使用する電気泳動電着装置について、図7に基づいて説明する。この装置の特徴は円筒形状の空気極をなす基材28を陰極とし、この陰極基材28に同軸外周位置に金属管、例えば銅管29を陽極として配置し、これらの間に直流電源27によって電圧を印加する点にあり、用いる電着原料液22は図1に示した装置の場合と同じであり、また印加電圧、電流についても同じ

条件である。そして、この装置によって空気極28の外周面にYSZの固体電解質膜を成膜することができる。

【0038】また図8に示すように、円筒形状の燃料極をなす基材210を陰極とし、この陰極基材210の中心軸位置に金属棒、例えば銅棒211を陽極として配置し、これらの間に直流電源27によって電圧を印加することにより、燃料極をなす基材210の内周面にYSZの固体電解質膜を成膜することができる。

【0039】なお、これらの図7、図8に示す装置を用いる場合も、上記平板方式の場合と同様に(1)～(5)の成膜方法によって緻密な固体電解質膜を形成することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0041】(実施例1) 上記(1)、図2の方法に従い、電着原料液22にメチルプロパノールを溶剤とするYSZ1mol%のYSZゾルを用い、LSM板を基材24とし、銅板を陽極23として白金リード線25、26で電着液中に吊した状態で、電極間を3cmに保ち、直流電圧20V、電流5mAで10分間、電気泳動電着を行い、YSZ被膜31を形成した。その後、室温にて自然乾燥させ、これを1275℃、6時間の焼成条件で焼成した。

【0042】得られた固体電解質膜32は、20μmの厚さで、組織構造は緻密であった。

【0043】(実施例2) 上記(2)、図3の方法に従い、実施例1と同じYSZゾル、電気泳動電着装置を用い、直流電圧20V、電流5mAで5分間、電気泳動電着を行い、10μmのYSZ被膜31を形成した。その後、室温にて自然乾燥させ、これを1250℃、6時間の焼成条件で焼成して焼成膜32を得た。この後また、同じ電気泳動電着条件で10μmのYSZ被膜31を焼成膜32上に形成し、室温にて自然乾燥させた後、これを1275℃、6時間の焼成条件で焼成して焼成膜32を得た。

【0044】得られた固体電解質膜32は、20μmの厚さで、組織構造は緻密であった。

【0045】(実施例3) 上記(4)、図5の方法に従い、電着原料液22に粒径0.2μmのYSZ粉末を10g/リットルの割合でアセチルアセトンに混入した懸濁液を用い、LSM板を基材24とし、銅板を陽極23として白金リード線25、26で電着液中に吊した状態で、電極間を3cmに保ち、直流電圧20V、電流5mAで5分間、電気泳動電着を行い、10μmのYSZ粉末の被膜40を形成した。この後、室温にて自然乾燥させ、これを1250℃、6時間の焼成条件で焼成して粉末焼成膜41を得た。この操作を2回繰り返した。

【0046】この後、YSZ粉末の焼成膜43上に実施例1と同じYSZゾル、電気泳動電着装置を用い、直流電圧20V、電流5mAで5分間、電気泳動電着を行

い、 $10\mu\text{m}$ のYSZ被膜44を形成した。その後、室温にて自然乾燥させ、これを 1275°C 、6時間の焼成条件で焼成して焼成膜45を得た。この操作も2回繰り返した。

【0047】得られた固体電解質膜47は、 $30\mu\text{m}$ の厚さで、組織構造は緻密であり、マイクロポアは見られなかった。

【0048】

【発明の効果】以上のように本発明は、従来のYSZ粉末の懸濁液を用いた電気泳動電着に代えて、YSZゾルを用いた電気泳動電着によって空気極又は燃料極をなす基材上にYSZ被膜を形成し、さらに焼成してYSZの固体電解質を成膜するのであるが、YSZゾル中のYSZの粒子径はナノミクロンオーダーであり、YSZ粉末では小さくても $0.2\mu\text{m}$ 程度であるゆえに、本発明によれば基材表面に緻密な固体電解質膜を形成することができる。また固体電解質膜が緻密にできるために膜厚を小さくすることができ、発電時の燃料利用率を向上させることができる。

【0049】また本発明によれば、従来と同様にYSZ粉末の懸濁液を用いた電気泳動電着で形成し、焼成したYSZ膜の上にさらに、後処理としてYSZゾルを用いた電気泳動電着によってYSZ被膜を形成し、焼成してYSZの固体電解質膜を形成するので、YSZ懸濁液による電気泳動電着では避けられなかったマイクロポアを緻密なYSZゾルによる電気泳動電着被膜によって封孔し、貫通ポアをなくすことができ、このために、従来では電着、焼成の工程を数多く繰り返していたものがその繰り返し工程を少なくすることができ、それだけコストの低減を図ることができ、また膜厚を小さくして性能の良い固体電解質を成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する電気泳動電着装置の説明図。

【図2】本発明の第1の実施の形態の成膜方法の説明図。

【図3】本発明の第2の実施の形態の成膜方法の説明図。

【図4】本発明の第3の実施の形態の成膜方法の説明図。

【図5】本発明の第4の実施の形態の成膜方法の説明図。

【図6】本発明の第5の実施の形態の成膜方法の説明図。

【図7】本発明に使用する電気泳動電着装置の説明図。

【図8】本発明に使用する電気泳動電着装置の説明図。

【図9】一般的な薄膜平板方式の固体電解質型燃料電池の分解斜視図。

【図10】一般的な縦縞円筒方式の固体電解質型燃料電池の斜視図。

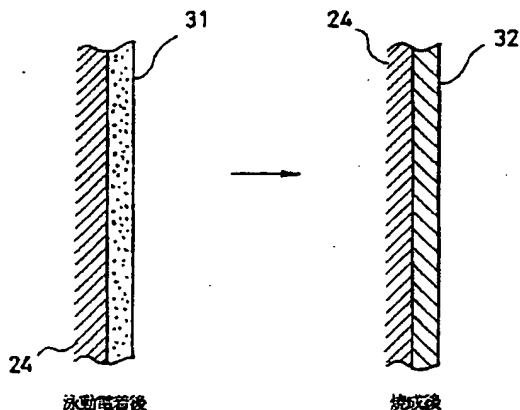
【図11】一般的な横縞円筒方式の固体電解質型燃料電池の断面図。

【図12】従来例の成膜方法の説明図。

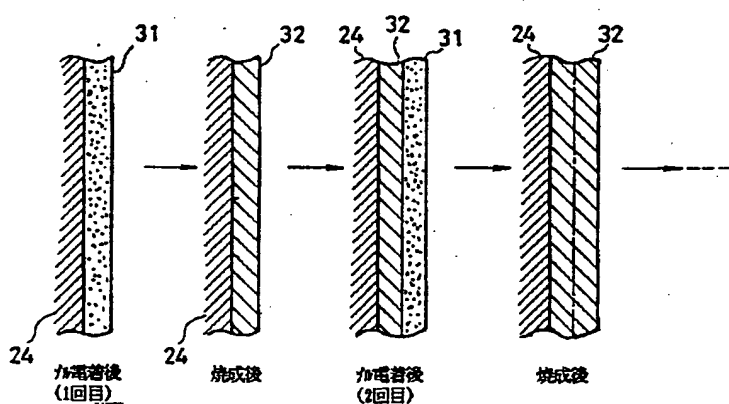
【符号の説明】

- 21 電着槽
- 22 電着原料液
- 23 陽極
- 24 基材
- 25, 26 リード線
- 27 直流電源
- 31 被膜
- 32, 37, 45, 47, 53, 57 焼成膜
- 34, 40, 42, 50, 54 被膜
- 35, 41, 43, 51, 55 焼成膜
- 36, 44, 46, 52, 56 被膜

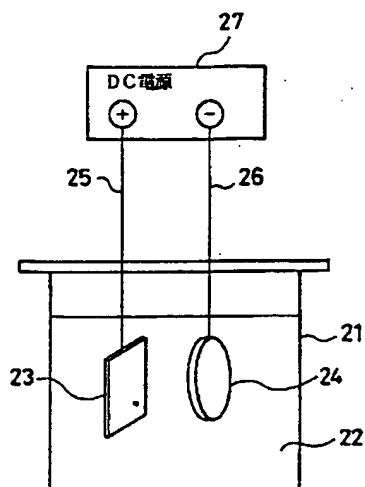
【図2】



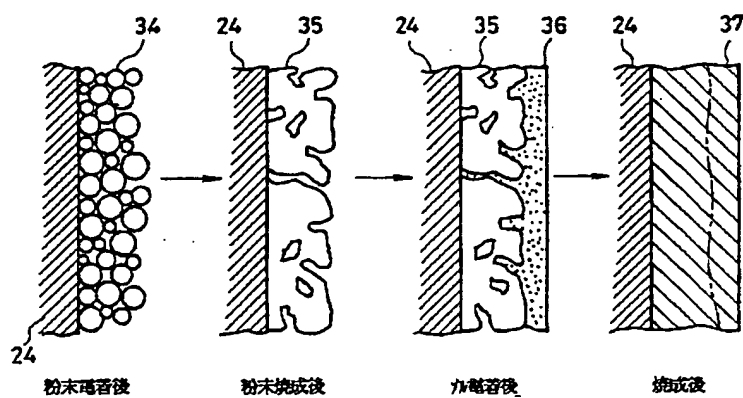
【図3】



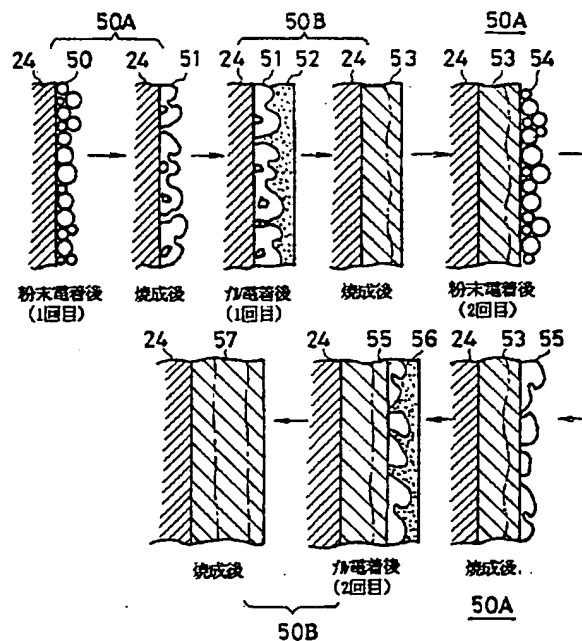
【図1】



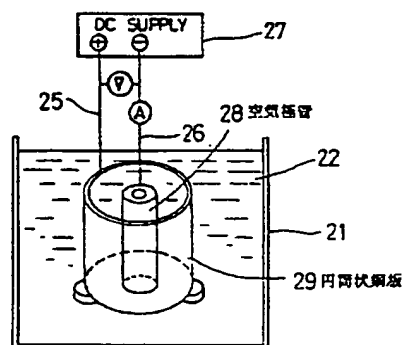
【図4】



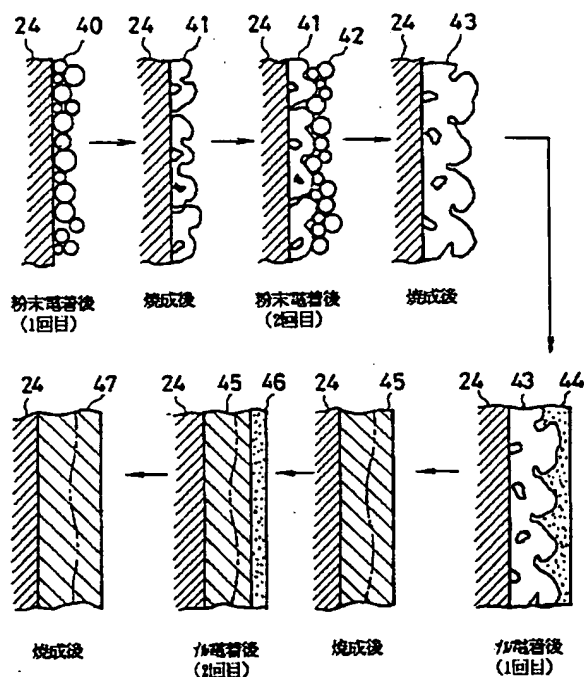
【図6】



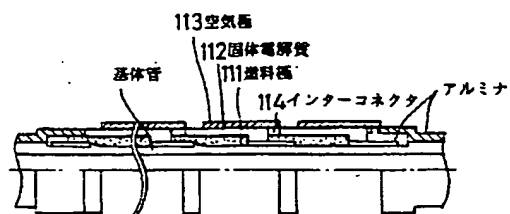
【図7】



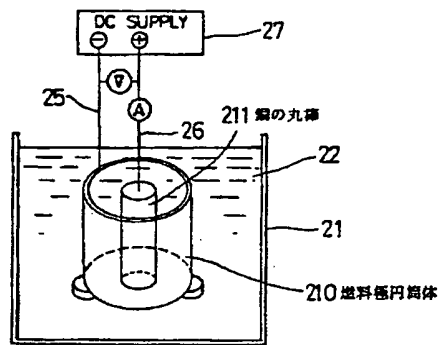
【図5】



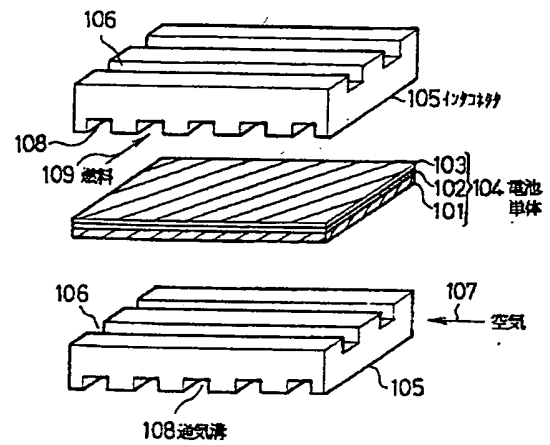
【図11】



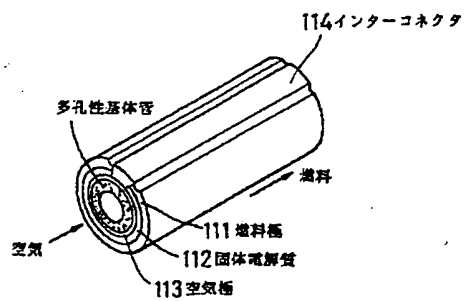
【図8】



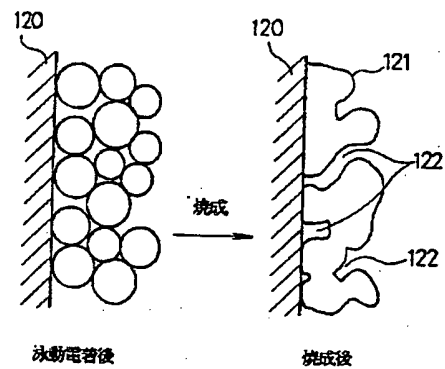
【図9】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 岩澤 力
東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内

(72)発明者 兼田 波子
東京都江東区木場1-5-1 株式会社フ
ジクラ内